Altes und Neues

aus

Farbenchemie und Färberei.

Ueberblick der Geschichte und Rolle der s. g. Anilinfarben

von

Dr. P. A. Bolley,
Professor der Chemie am Polytechnikum in Zürich.

Berlin.
C. G. Lüderitz'sche Verlagsbuchhandlung.
A. Charisius.

Digitized by Google

Das Recht der Ueberſetzung in fremde Sprachen wird vorbehalten.

Digitized by Google

Ein Beobachter der Natur, welcher der Chemie und Technik ferner steht, muß beim Anblick der großen Mannichfaltigkeit und Pracht der Farben, die sich gleichmäßig über alle drei Naturreiche verbreitet finden, nothwendig auf den Gedanken verfallen, es stehe der Färberei ein äußerst reichliches, bequem zugängliches und leicht für ihre Zwecke verwerthbares Material zu Gebote. Die Wirklichkeit ist aber weit von dieser Annahme entfernt. Wenn wir die ganze Pflanzenwelt fast ausschließlich in Grün gekleidet finden, so muß es dem Laien wohl unbegreiflich erscheinen, daß die Möglichkeit der Benutzung dieses überaus großen Schatzes an grüner Farbe zur Stunde noch eine sehr geringe ist, ja fast auf Null steht. Ganz ähnlich verhält es sich mit dem unendlichen Reichthum der Farben der Blüthen. Nur äußerst wenige derselben sind bis jetzt der Technik zu Gute gekommen. Nicht besser gestaltet sich die Sache im Thierreich. Die Farbenpracht auf den Flügeldecken vieler Insekten, namentlich der Schmetterlinge, wie all der herrliche Schimmer, welcher uns von der Federbekleidung so vieler Vögel entgegenstrahlt, sind technisch ganz unverwerthbare Kapitalien.

Im Mineralreich findet sich eines der feurigsten und widerstandsfähigsten Roth, der Zinnober, das klarste Blau, der natürliche Ultramarin, ein tief gesättigtes Grün, der Malachit und viele andere characteristisch gefärbte Substanzen, größtentheils vom Maler oder Lackirer seit uralter Zeit gebraucht, während der Färber nicht im Stande ist sie in seine Anwendungen her-

Digitized by Google

einzuziehen. Fragen wir nach der Lösung dieses Widerspruchs, nach dem Warum des scheinbaren Reichthums und wirklicher Armuth an Mitteln zum Färben, so ergiebt sich diese aus den Grunderfordernissen, die der Färber an seine Farbstoffe zu stellen hat. Dieselben müssen nämlich zunächst in löslichen Zustand gebracht werden können, denn das Färben macht Eintauchen der Garne oder Zeuge in die Farblösungen nöthig. Es handelt sich aber nicht nur um die Löslichkeit der Farbstoffe, die in der Färberei verwendbar sein sollen. Sie müssen aus der Lösung durch irgend ein Mittel sich abscheiden und wieder in unlöslichen Zustand bringen lassen, in welchem sie auf der Faser, — der Seide, Wolle, Baumwolle, — die mit der Farblösung zusammengebracht werden, haften bleiben. Und endlich sollen diese Farben einen gewissen Grad von Beständigkeit haben, d. h. der Einwirkung des Sonnenlichtes widerstehen, durch schwache Pflanzensäuren nicht verändert werden, und durch Seife sich nicht wegwaschen oder zerstören lassen.

Schon der erstern der genannten Forderungen fügen sich eine Menge der natürlich vorkommenden Farbstoffe nicht. Die genannten Mineralfarben, Zinnober, Ultramarin und das Kupfergrün, der Malachit sowie andere, Oker, Umbra, Röthel, widerstehen jedem Lösungsmittel, durch welches sie nicht zugleich zerstört werden. Noch viel entfernter stehen dem Requisit der Löslichkeit gegenüber, die Farben der Schmetterlingsflügeldecken und des Gefieders der Vögel. Es sind dies nicht Farben im strengeren Sinne des Wortes, sie lassen sich nicht zurückführen auf Substanzen, die unter allen Umständen, im weißen Tageslicht besehen, in einer bestimmten Färbung erscheinen, welche Färbung den löslichen auch im gelösten Zustande, den in festen Stücken vorkommenden auch nach dem Pulvern, den feinvertheilten auch nach der Vereinigung in eine zusammenhängende

Digitized by Google

Masse bleibt. Jene Farben verdanken vielmehr nur der Form der Theilchen ihre Entstehung, sie sind die Eigenthümlichkeit sehr dünner Blättchen, es sind Erscheinungen wie die, welche man an der Seifenblase, nicht aber am vollen Glase Seifenwasser, oder an einer sehr dünnen Glasblase, nicht aber an dem dicken Glasbrocken wahrnimmt. Die Physiker nennen diese Farben Interferenzfarben.

Daß die Farben der Blüthen sehr unbeständig sind, ist bekannt. Beim Versuch, diese Farben in löslichen Zustand zu bringen, erfahren wir überdieß, daß die meisten derselben dem allgemeinsten Lösungsmittel, zugleich demjenigen an das für technische Zwecke zunächst gedacht werden muß, dem Wasser, nichts oder zu wenig abgeben, und daß wenn Lösungen, wässrige oder weingeistige, zu Stande gebracht sind, diese beim Stehen am Licht, oder bei Luftberührung, oder bei gelinder Erwärmung schon in raschem Verlaufe sich verändern. Nur ganz wenige Blüthenfarben werden gebraucht, und sie gelten als sehr unsolid. Der Körper, dem die Blätter der Pflanzen ihre grüne Farbe verdanken, hat den Namen Chlorophyll erhalten. Derselbe ist keineswegs genügend studirt, seine Reindarstellung und die Kenntniß seiner Zusammensetzung sind noch ganz unvollkommen, aber man weiß, daß er in Wasser sich nicht löst, und daß seine Lösungen in Weingeist oder Aether, namentlich die letztere sich am Lichte nicht gut halten; auch zeigen sich große Schwierigkeiten, wenn man es versucht den Körper aus seiner Lösung auf Garne oder Stoffe niederzuschlagen.

Obschon demnach das Meistversprechende in der Pflanzenwelt wenig technisch Brauchbares enthält, so dürfen wir doch nicht undankbar sein gegen viele Gäben, die sie uns in unscheinbarer Form bietet und die seit den ältesten Zeiten als die hauptsächlichsten Mittel des Stofffärbens angesehen werden.

Digitized by Google

Das Stammholz gewiſſer, vornehmlich tropiſcher Bäume iſt durch die ganze Maſſe hindurch reich geſättigt mit rothen, oder blauen, oder gelben Farbſtoffen. Die Wurzeln mancher Pflanzen ſind reich an den ſolideſten Farben. Die Krappwurzel z. B., die ſich ſehr wenig gefärbt zeigt, liefert das Roth, das wir unter dem Namen Türkiſchroth als eine der feurigſten und dauerhafteſten Farben kennen. Gewiſſe Pflanzen, deren Ausſehen durchaus nichts auf beſonderen Farbenreichthum Hinweiſendes verräth, bergen das intenſive ebenfalls äußerſt ächte Blau, das wir mit dem Namen Indigo bezeichnen, und welches ſich erſt bei einem Gährungsprozeß aus den Blättern der Pflanze entwickelt.

Wenn die vegetabiliſche Natur, wie wir ſahen, uns eine kleine, aber in ihren Eigenſchaften ausgezeichnete Reihe von Farbmaterialien liefert, ſo gehen wir bei der Umſchau in der animaliſchen Welt doch auch nicht ganz leer aus. Wenigſtens eine Farbe, — aber es iſt beinahe auch die einzige, — hat ſich ſeit Jahrhunderten eine hervorragende Stelle, namentlich in der Wollefärberei erhalten, das Cochenilleroth —, das in dem kleinen Körper eines Inſektes, einer Schildlaus, ſich angeſammelt findet.

Seit den älteſten Zeiten, von deren techniſchen Zuſtänden wir einige Kunde haben, waren es wenige Pflanzen- und Thierfarben, auf die man für die Färbung der menſchlichen Bekleidungsſtücke angewieſen war. Das Mittelalter führte kaum eine irgend erhebliche Bereicherung hinzu. Man benutzte, was die Natur fertig zubereitet bot, und benutzte es in verſchwenderiſcher, unſicherer, unrationeller Weiſe.

Das Zuſammenſetzen der Farben auf chemiſchem Wege, eigentliches Erzeugen ſolcher Farben, die zum Stofffärben dienen können, war eine ungekannte, ungeahnte Sache. Erſt zu An-

Digitized by Google

fang des 18. Jahrhunderts stoßen wir auf eine folgenreiche Entdeckung dieser Art. Im Jahre 1704 wurde von einem Berliner Fabrikanten Dießbach eine neue Farbe entdeckt, das heute noch nach dem Ursprungsorte benannte Berlinerblau. Er fand sie durch Zusammenbringen von Eisensalzen mit „Blutlaugensalz". Aber lange währte es, bis es der Färberei gelungen war, diese Farbe auf Zeugen zu befestigen.

Ein ganzes Jahrhundert verstrich, bis eine zweite Entdeckung auf dem Gebiete der künstlichen Farbenerzeugung auftrat, die für die Färberei von einigem Belang war. Ein im Jahre 1798 von Vauquelin in Paris entdecktes Metall zeigte mehrere Verbindungen von ungewöhnlich intensiver Färbung und erhielt deshalb den Namen Chrom (von Chroma, griechisch Farbe). Das chromsaure Kali ist heute ein unschätzbares Material zur Erzeugung von Gelb und Orange. Das Chromoxyd ist zu einem wichtigen Grün für den Zeugdrucker geworden.

Viel mehr Aufsehen machte die 1828 gelungene Darstellung des Ultramarin. Die Entdeckung, diese natürliche, bis dahin sehr theure, in seltenen Sendungen aus Thibet, China und Sibirien uns zugekommene Farbe aus ihren, vorher durch chemische Analyse erkannten Bestandtheilen zusammenzusetzen, ist gleichzeitig (wir wollen so sagen, um den bekannten Prioritätsstreit unberührt zu lassen) von Guimet in Toulouse und von Prof. Christian Gmelin in Tübingen gemacht worden. Heute ist der Ultramarin, in einer großen Zahl von Fabriken dargestellt, ein ganz gewöhnliches und wohlfeiles Farbmaterial geworden. Zum Färben läßt sich der künstliche Ultramarin so wenig gebrauchen als der natürliche, aber die Zeugdrucker verstanden es, diese blendendste aller blauen Farben in ihren Dienst zu ziehen.

Alle diese Entdeckungen, zu welchen wir einige andere höchst achtungswerthe, aber technisch weniger fruchtbare, hinzu-

Digitized by Google

fügen könnten, bewegen sich auf dem Boden der Mineralchemie, oder, wenn diese Rubricirung für das Berlinerblau heute nicht mehr paßt, doch in den Methoden und der Experimentirkunst, die wir in der Mineralchemie angewendet sehen.

Die organische Chemie, welche, wir dürfen sagen, ein Kind des gegenwärtigen Jahrhunderts ist, hatte schon lange die exactere Forschungsform angenommen, war schon tief in theoretische Speculationen gerathen und hatte über großartige Sammlungen von wichtigen Thatsachen zu gebieten, ohne daß etwas andres als kurze Anläufe nach dem Ziel der Farbensynthese aus den Elementen der organischen Natur zu notiren wären. Da plötzlich im vorigen Jahrzehnt und in dem jetzigen entleert sich ein Füllhorn des Neuen und Wunderbaren, wie es wohl selten auf so beschränktem Raume, in irgend einer Erfahrungswissenschaft vorgekommen sein möchte.

Mühevolles treues Forschen, scharfe Beobachtungsgabe, sinnreiche Deutung der gewonnenen Resultate, phantasiereiches Fortspinnen der angeregten fruchtbaren Ideen, frisches Aufgreifen der Gaben der Wissenschaft durch eine rührige intelligente Technik, Zusammengreifen der geistigen und materiellen Kräfte dreier Nationen, der deutschen, der französischen und britischen, brachten es zu Stande, daß wir heute die sämmtlichen Farben des Sonnenspectrums und mehr noch in reizendster Klarheit, in vorher nie erreichter Reinheit und Tiefe aus einem Abfallserzeugniß anderer chemischer Industrien, das vorher nicht nur als unbrauchbar, sondern als höchst lästig verwünscht wurde, darzustellen vermögen — dem Steinkohlentheer. Man kann füglich sagen, daß die Musterkarte der neuen, in den letzten zehn Jahren erstandenen Farben beinahe an Vollständigkeit der Summe dessen gleichkommt, was vor dieser Zeit bekannt war. Diese Theerfarben, die gewöhnlich, aus

Digitized by Google

Gründen, die wir bald besprechen wollen, Anilinfarben genannt werden, nach ihrer Entstehungsgeschichte und den gewaltigen Erfolgen, die sie im industriellen Sinne errungen haben, zu schildern, ist der Hauptzweck des Nachfolgenden.

Suchen wir zunächst eine deutlichere Vorstellung von dem zu gewinnen, was man „Theer" und speciell „Steinkohlentheer" nennt. Es ist bekannt, daß hauptsächlich Steinkohlen zur Fabrikation des Leuchtgases dienen. Sie werden zu diesem Behufe in horizontal liegenden halbcylindrischen Retorten, deren gewöhnlich mehrere über einem gemeinschaftlichen Feuer sich befinden, stark erhitzt. Die Retorten sind mit Abzugsröhren versehen für alle die Produkte, welche durch die Erhitzung aus den Kohlen in Form von Gasen oder Dämpfen ausgetrieben werden. Gase und Dämpfe werden zunächst in Theile des Apparates geleitet, die von außen abgekühlt werden. Die Abkühlung bewirkt eine ungefähre Scheidung der flüchtigen Produkte, indem einerseits der Theil derselben, welcher in Dampfgestalt darin enthalten ist, sich verdichtet und in tropfbarflüssiger Gestalt zurückbleibt, während das durch Abkühlung nicht Verdichtbare, die eigentlichen Gase, freilich immer noch Dampfförmiges mit sich fortreißend weiterströmt, um nach erfolgtem Durchgehen durch Reinigungsapparate in den Gasbehältern angesammelt und zuletzt zu den Brennern geführt und verbrannt zu werden.

In dem wieder flüssig gewordenen Theil der verflüchtigten Produkte wird leicht schon bei oberflächlichster Betrachtung zweierlei unterschieden: eine wässrige, dünnflüssige Schicht und eine zähflüssige, braune, stark kreuzlich, pechartig riechende Flüssigkeit. Diese eben ist der Steinkohlentheer, auch Gastheer genannt.

Der Steinkohlentheer ist weit entfernt, eine Substanz von

Digitized by Google

einfacher chemischer Zusammensetzung zu sein, er ist vielmehr ein Gemenge der verschiedenartigsten Körper. Man hat mehr als 50 verschiedene organische Verbindungen aus demselben ausgeschieden. Es wurden darunter welche unterschieden von saurem Character: Essigsäure, Blausäure, Phenylsäure und manche andere, ferner solche, die indifferenter Natur, und um sie in allgemeinst faßlicher Weise zu characterisiren, in ihrer Zusammensetzung den Substanzen am ähnlichsten sind, die sich in dem Petroleum befinden, Körper, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, meist ölartiger Beschaffenheit und farblos sind und worunter wir hauptsächlich das Benzin, das auch Benzol genannt wird, hervorzuheben haben. Endlich sind im Theer basische Stoffe entdeckt worden, Körper, die mit dem Ammoniak — dem Stoffe, der im sogenannten Salmiakgeist enthalten ist und diesem die bekannten Geruchseigenschaften giebt, — manches gemein haben. Unter den letzteren haben wir ebenfalls einen uns zu merken: das Anilin.

In der Geschichte des Anilins erkennen wir eins der zahllosen Denkmale des Triumphes, den die exactern analytischen Methoden, die uns Liebig für die organische Chemie geschaffen hat, sofort nach ihrem Entstehen feierten.

Unverdorben, ein verdienstlicher deutscher Chemiker, fand im Jahre 1826 unter den Produkten, die sich bei der trocknen Destillation des Indigo ergeben, einen öligen Körper, den er wegen der Leichtigkeit, womit er, mit Säuren zusammengebracht, krystallinische Verbindungen lieferte, „Krystallin" benannte. Prof. Runge in Berlin entdeckte etwas später, daß in dem Steinkohlentheer sich ein ölartiger Körper finde, der salzartige Verbindungen liefere und mit Chlorkalk violetblaue Färbung zeige. Er nannte ihn dieser letzteren Eigenschaft wegen „Kyanol" — d. i. Blauöl.

Digitized by Google

Später beschäftigte sich Prof. Fritzsche in Petersburg mit der Erforschung der Produkte, die sich aus der Einwirkung von Aetzkali auf Indigo ergeben. Er fand bei der Destillation eines dieser Produkte, ebenfalls einen ölartigen Körper von basischen Eigenschaften, analysirte ihn und nannte ihn „Anilin" nach dem portugiesischen Namen des Indigo „Anil".

Endlich gelang es Zinin, ebenfalls einem russischen Chemiker, aus einer von Mitscherlich in Berlin entdeckten aromatischriechenden Substanz, von welcher sogleich näher die Rede sein wird, ebenfalls einen basischen Körper von ölartiger Beschaffenheit darzustellen, den er „Benzidam" benannte. Wir haben in diesen neu entdeckten Substanzen: Krystallin, Kyanol, Anilin, Benzidam, vier Stoffe, die zu verschiedenen Zeiten, von verschiedenen Forschern und aus verschiedenen Materialien dargestellt sind. Daß diese Körper ölartige Beschaffenheit und die Eigenschaft, mit Säuren Salze zu bilden, haben, waren die einzigen Beziehungen, durch welche sie mit einander verknüpft schienen. O. L. Erdmann, Professor in Leipzig, hatte zwar darauf hingewiesen, daß Fritzsche's Anilin und Unverdorben's Krystallin, beide, wenn auch auf ganz verschiedenen Wegen aus dem Indigo gewonnen, wohl eine und dieselbe Substanz seien, und Zinin's Benzidam wurde von Fritzsche als identisch mit dem Anilin erkannt.

Aber erst durch eine umfassende Arbeit, die A. W. Hofmann, gegenwärtig Professor der Chemie in Berlin, im Jahre 1843, damals noch Practikant in Liebig's Laboratorium in Gießen, über die Basen des Steinkohlentheers ausführte, wurde auf dem Wege zahlreicher Elementaranalysen, zu deren Ausführung Liebig nicht lange vorher seine sinnreichen Methoden und feincombinirten Apparate bekannt gemacht hatte, festgestellt, daß die vier Körper Eines und dasselbe seien. Man blieb

Digitized by Google

bei dem Namen Anilin, während Krystallin, Kyanol und Benzidam heute verschollene Bezeichnungen sind.

Wir dürfen nicht länger verschieben, es auszusprechen, daß wir, wie hier in den ersten Anfängen der Entdeckungen, die uns heute beschäftigen, denselben Forscher noch mehrere Male, — wir können sagen, bei jedem Schritt vorwärts, der auf diesem Gebiete gemacht wurde, — als dem ordnenden Geist, in dem bunten Gewirr vereinzelter Thatsachen, die zu Tage gebracht waren, erkennen. Stellen wir neben dieses Verdienst das andere, nicht minder bedeutende, der eigenen Entdeckung neuer Substanzen, so dürfen wir ohne Bedenken den genannten Berliner Chemiker als den Vater der neuen Farben bezeichnen. Wir werden sehen, daß kaum eine einzige dieser Farben existirt, für deren Kenntniß er nicht Wesentliches geleistet hat; sie sind ebensoviele Triumphbogen auf der wissenschaftlichen Bahn des deutschen Gelehrten!

Das Anilin also war als Bestandtheil des Steinkohlentheers erkannt, und A. W. Hofmann hatte eine nicht zu umständliche Weise der Ausscheidung desselben angegeben. Aber die geringe Menge, in der es sich in dem Theere findet, ließ bald den Weg der künstlichen Erzeugung, ähnlich dem von Zinin aufgefundenen, als den ergiebigeren erscheinen.

Wir haben soeben einen anderen Körper genannt: das Benzin oder Benzol. Diese Substanz findet sich in weit reichlicherer Menge im Steinkohlentheer. Sie ist im Jahre 1825 von dem unsterblichen Physiker und Chemiker Mich. Faraday entdeckt und doppelt gekohlter Wasserstoff (Bicarbonate of Hydrogen) genannt worden. Den Namen Benzin oder Benzol erhielt dieselbe erst, nachdem sie von Peligot in Paris 1833 und von Mitscherlich in Berlin 1834 aus Benzoesäure war dargestellt worden. Sie wird ganz rein am leichtesten heute

Digitized by Google

noch aus Benzoëſäure, beziehungsweiſe deren Verbindungen gewonnen, zu induſtriellen Zwecken iſt aber dies Rohmaterial zu theuer.

Ein junger engliſcher Chemiker Mansfield, ein Schüler A. W. Hofmann's aus der Zeit, da dieſer noch in London lehrte, gelangte dazu, aus dem Steinkohlentheer größere Mengen ziemlich reinen Benzins darzuſtellen, ein Bemühen, das dem energiſchen Arbeiter das Leben koſtete, indem er bei der Deſtillation einer größeren Menge rohen Benzins verunglückte.

Wir wollen uns einen Augenblick bei den Eigenſchaften dieſes Körpers aufhalten. Derſelbe iſt dünnflüſſig, farblos, leichter als Waſſer und ſiedet bei 80—81° Celſ. Er miſcht ſich nicht mit Waſſer, löſt ſich aber in Weingeiſt. Er ſteht ſomit den Körpern am nächſten, die wir mit dem Namen der flüchtigen Oele bezeichnen. Der Geruch reinen Benzins iſt nicht unangenehm, der des unvollkommen gereinigten, aus dem Steinkohlentheer gewonnenen hat ſtets etwas brenzliches, Creoſotartiges. Wir kennen das Benzin in der Haushaltung als ein treffliches Fleckenreinigungsmittel; — das Waſchen der Glacéhandſchuhe z. B. wird ſtets mit Benzin vorgenommen.

Das Verfahren, aus Benzin Anilin zu machen, zerlegt ſich in zwei Stadien.

Mitſcherlich entdeckte bei Einwirkung der Salpeterſäure auf Benzin einen intereſſanten aromatiſchen bittermandelähnlich riechenden Körper, den er Nitrobenzol nannte. Derſelbe Körper wurde von einem Pariſer Fabrikanten unter dem Phantaſienamen Mirbaneſſenz in die Parfümerie eingeführt.

Dies Nitrobenzol, eine gelbliche, ölige, in Waſſer ſinkende Flüſſigkeit, haben wir nöthig zur Darſtellung des Anilin. Um dies daraus zu machen, bedient man ſich jetzt allgemein der Methode eines franzöſiſchen Chemikers Béchamp, nach welcher

Digitized by Google

man feinvertheiltes Eisen (Feilspähne) und Essigsäure auf Nitrobenzol einwirken läßt.

Das Anilin ist immer noch nicht ein Farbstoff, dagegen ist es das unmittelbare Material zur Darstellung von Farbstoffen.

Es ist im reinen Zustande wasserhell, ölartig („Anilinöl"), hat einen eigenthümlichen entfernt weinartigen Geruch und brennenden Geschmack, ist nur wenig schwerer als Wasser und siedet bei 182° C. Es darf als ein, wenn auch nicht sehr heftiges, Gift angesehen werden.[1])

Weil das Benzol aus Steinkohlentheer gewöhnlich noch unrein verwendet wird; ist weder das Nitrobenzol noch das Anilin, das daraus gewonnen wird, als rein anzusehen. Dies enthält einige ihm naheverwandte Körper, wovon ein Theil bei der Farbenfabrikation ganz günstig wirkt, ja als nothwendig erscheint, während andere Verunreinigungen unnütz sind und die Ausbeute an Farbstoff vermindern.

Es ist gegenwärtig schon Theilung der Arbeit für die Darstellung unserer sogleich zu besprechenden Farben durchgeführt. Zuweilen die größeren Gasfabriken selbst, häufiger aber die Käufer ihres Theeres stellen das Benzol dar. Sie gehen gewöhnlich nicht weiter, sondern liefern dies in den Handel.

Eine andere Gruppe von Fabriken kaufen Benzol und verwandeln es in Nitrobenzol und Anilin, das sie in der Regel nicht weiter verarbeiten, sondern an eine dritte Gruppe von Fabriken, die Farbenfabriken nämlich, verkaufen. Noch vor 15 Jahren wurde ein Chemiker, der einige Loth Anilin in seinen Sammlungen und für seine Versuche zur Disposition hatte, von seinen Kollegen glücklich gepriesen und beneidet. Heute giebt es Fabriken, die täglich 1000 Pf. liefern.

Wir hatten uns in dem Berichte über die Entdeckung und

Digitized by Google

fabrikmäßige Darstellung der Anilinfarben vorerst an den chronologischen Gang, da diese Methode die sicherste ist, um einem Jeden, der sich in diesem Kreise chemischer Arbeiten bethätigte, sein Verdienst unbestreitbar zuzumessen. Da wir uns nicht auf die Nachweisung und Werthung wissenschaftlicher Forschungen beschränken dürfen, sondern die vielleicht merkwürdigere Seite der Erscheinungen, das auffallend schnelle Eindringen der Entdeckungen in die Bedürfnisse des täglichen Lebens der Hauptzweck unserer Mittheilungen ist, müssen wir die Verdienste wissenschaftlicher Art und die Leistungen der Technik sorgfältig auseinanderhalten. Wir können aber, was wir ausdrücklich hervorheben wollen, nur auf die markantesten Thatsachen Rücksicht nehmen, und werden von chemischen Details ganz absehen, da der Raum und die Rücksicht auf Allgemeinverständlichkeit dies nicht zuläßt.

Die früheste Beobachtung des Auftretens einer Färbung des Anilin verdanken wir Runge. Er notirte zuerst die Erscheinung einer violetblauen Farbe, beim Zusammenbringen von Anilin mit Chlorkalk. Es verliefen aber 28 Jahre bis zur industriellen Ausbeutung dieser Beobachtung.

Der erste Darsteller einer Anilinfarbe für die Technik ist Perkins, der 1856 ein Violet in den Handel brachte, das mit Mitteln, die 1853 von Beißenhirz angegeben worden waren, dargestellt ist. Wir kommen auf dies Product zurück. Die Entdeckung wie die fabrikmäßige Darstellung des Anilinviolet sind ohne Zweifel verdienstlich, aber beide sind isolirt gebliebene Thatsachen. Als Ausgangspunkt zu neuen Entdeckungen steht das Aniliuroth, von dem wir sogleich sprechen werden, viel höher. Sein Dasein wurde die Grundbedingung der Erzeugung einer ganzen Reihe anderer Farben, des Blau, mehrerer Arten Violet, des Grün u. s. w.

Digitized by Google

Die hervorragendſte Rolle in der Geſchichte des Anilinroth fällt wiederum Hofmann zu. Er hatte ſchon in ſeiner Arbeit über das Anilin, deren wir oben erwähnten, im Jahre 1843 auf das Auftreten gelber, rother und blauer Färbungen aufmerkſam gemacht und 1858 entſchiedener die Exiſtenz eines rothen aus dem Anilin entſtandenen Farbkörpers erkannt. Zwiſchen die beiden weit auseinanderliegenden Hofmann'ſchen Beobachtungen fällt eine eines polniſchen Chemikers, Natanſon, der im Jahre 1856 ebenfalls die Bildung eines rothen Farbſtoffes bei Einwirkung gewiſſer Reagentien auf das Anilin erkannt hat.

Dies waren Arbeiten des chemiſchen Laboratoriums, jedenfalls ohne die Abſicht, vielleicht ohne Ahnung einer techniſchen Verwendbarkeit. Dieſe ſuchte und fand ein franzöſiſcher Chemiker: Verguin. Hofmann hatte Kohlenchlorid auf Anilin einwirken laſſen, Verguin bediente ſich (ob mit oder ohne Kenntniß des Hofmann'ſchen — der franzöſiſchen Akademie mitgetheilten — Experimentes, wollen wir dahingeſtellt ſein laſſen) des Zinnchlorids. Er verband ſich mit den Gebrüdern Renard, Färbern in Lyon, und dieſe nahmen Patente in Frankreich und Großbritannien für ſein Verfahren.

Das Präparat wurde „Fuchſin" wegen der Aehnlichkeit der Farbe mit derjenigen der Fuchſiablüthe benannt. Eine weſentliche Verbeſſerung der Darſtellungsmethode des Fuchſins wurde gleichzeitig in England von Medloc und in Paris von zwei jungen Chemikern: Girard und Delaire gefunden; ſie beſteht in Mengung von Anilin mit Arſenſäure und Erwärmen der Miſchung. Die Gebrüder Renard brachten auch das Patent von Girard und Delaire durch Kauf an ſich. Das Renard'ſche Farbengeſchäft ging an eine, mit großen Mitteln arbeitende Actiengeſellſchaft „société de la Fuchsine" in Lyon über. Die

Digitized by Google

Fassung ihrer Patentbeschreibung und zahlloser späterer Ergänzungen ist so, daß alles Gedenkbare, womit sich Fuchsin erzeugen läßt, darin figurirt.

In Frankreich ist hierdurch die Darstellung und der Verkauf dieser außerordentlich wichtigen Farbe für 14 Jahre, vom Datum des Patentes gerechnet, monopolisirt. Das Patentwesen ist in diesem, wie in unzähligen andern Fällen, zum Fluch für die gedeihliche Entwickelung der Erfindung geworden. Nicht nur weist das Gesetz und dessen sinnlose Auslegung alle französischen Färber für ihren Bedarf an die Fuchsingesellschaft in Lyon, sondern auch die Fabrikanten von Blau, Violet und Grün, die das Fuchsin als Grundmaterial brauchen, sollen von den — häufig sehr wenig entsprechenden — Qualitäten der Waaren und den willkürlichen Preisen der Lyoner Firma abhängig sein. Eine nächste Folge dieser Vergewaltigung ist, daß auf dem Wege des Schmuggels von allen Seiten Fuchsin nach Frankreich eindringt. Es ist leichter, einen Centner Fuchsin über die Gränze zu bringen, als ein Pfund für den Handel im Lande ungestraft zu fabriziren.

Dem Hofmann'schen Experiment der Darstellung eines Roth mittels Anilin und Kohlensuperchlorid wurde von der chemischen Section der an der Spitze technischen Fortschrittes stehenden Mühlhauser industriellen Gesellschaft in ausführlichem Gutachten die Eigenschaft der Ausführbarkeit im Großen zugesprochen. Die Priorität des Hofmann'schen Verfahrens, gleichbedeutend mit der Nichtneuheit des Verguin'schen, ist zweifellos festgestellt. Mehrere Chemiker zeigten, daß eine ganze Reihe von Mitteln zum nämlichen Ziele führen — alle wurden als gesetzlich unstatthaft erkannt! Ein Curiosum in der Geschichte der Zwangsjacke chemischer Entdeckungen ist das folgende. Das Patent von Medlock (auf Anwendung von Arsen-

Digitized by Google

säure, wie dasjenige von Girard und Delaire beruhend) ist in England, wegen eines unsicheren Ausdrucks in der Redaction, der aus der Verallgemeinerungssucht, die die Patentbewerber charakterisirt, entstanden sein mag, durch höchsten Richterspruch für null und nichtig erklärt worden. Das Medloc'sche Patent war von der Londoner Firma Simpson, Maule & Nicholson käuflich erworben worden, die Kosten für den verlorenen Prozeß beliefen sich auf 750,000 Frcs. In Großbritannien fabrizirt jetzt Fuchsin mittels Arsensäure, wer immer will, der Bann ist gelöst; in Frankreich besteht er fort.

Das Verfahren, Fuchsin durch Arsensäure darzustellen, ist ganz allgemein geworden. Es ist hinsichtlich der Ausbeute das vortheilhafteste. Aber sehr bedenkliche Schattenseiten knüpfen sich an dasselbe. Die massenhaft sich ergebenden Nebenprodukte sind: verunreinigte Arsensäure und arsenige Säure, beides bekanntlich heftige Gifte. Die Fabrikanten befinden sich sämmtlich in schwerer Verlegenheit, wie diese Abfälle zu beseitigen und unschädlich zu machen sind. An mehreren Orten, wo man die giftigen Flüssigkeiten einfach ablaufen ließ, zeigte sich, daß die Brunnenwasser durch Imprägnirung des Bodens vergiftet waren. Es geht so weit, daß einzelne Fabrikanten, gedrängt von ihrer Verantwortlichkeit und den Polizeibehörden, auf den verzweifelten Einfall geriethen, die Abfälle in Fässern auf alte Schiffe zu bringen und diese, von Seeschiffen geschleppt, im offenen Meere zu versenken.

Rationell ist nur Eines: diese Abfälle wiederum auf reine Arsensäure zu verarbeiten, ein Verfahren, womit man an verschiedenen Orten begonnen hat, und das allgemein zu werden verdiente.

Der Umgang der Arbeiter in den Farbfabriken mit diesen giftigen Säuren hat auch da und dort schlimme Folgen gehabt,

Digitized by Google

es entstanden nicht unbedenkliche Hautkrankheiten. Man ist indeß hier des Uebels Meister geworden, indem man die Arbeiter möglichst vor trockenem Flugstaub, worin die Gifte sich befanden, schützte, und häufige laue Bäder anordnete. Wo man nicht Sorglosigkeit einreißen läßt, ist das Uebel verschwunden.

Je nach dem Reinheitsgrade, oder aus Effectsucht der Fabrikanten hat das Anilinroth verschiedene Namen erhalten: „Fuchsin, Azalein, Magenta, Solferino, Rosein, Rubin". Der wissenschaftliche Name für diese Präparate, von Hofmann eingeführt, ist „Rosanilin". Ihm verdanken wir unsere Kenntnisse der verwickelten Zusammensetzung dieser Körper, und zugleich den Schlüssel zu ihrer Bildungsgeschichte. Ueber die chemische Stellung dieser Körper und ihre Genesis nur soviel: Es entsteht aus dem Gemenge der Basen, die im rohen Anilinöl enthalten sind, eine neue, das $Rosanilin^2$), ein im reinen Zustande farbloser Körper von geringer Beständigkeit. Er wird, an der Luft stehen gelassen, schnell roth, und löst sich in Alkohol mit tiefrother Farbe. Mit verschiedenen Säuren bildet er krystallisirte Salze, sie stellen die verschiedenen unter dem Namen Fuchsin bekannten Körper dar. Die Fuchsinkrystalle haben glänzende Flächen, von welchen das Licht mit grüner Farbe, ähnlich der des Goldkäfers oder der Kantharide oder der Kopffedern gewisser Enten zurückgeworfen wird. Beim Durchsehen durch einen dünnern Krystall erscheint er roth. Das Fuchsin ist in Weingeist leicht, in Wasser weniger gut löslich.

Von den mächtigen Fortschritten der Fuchsinfabrikation giebt wohl das beste Zeugniß die Thatsache, daß dieselben Präparate, die vor 6—7 Jahren 400—500 Frcs. pro Pfd. kosteten, heute auf 10—20 Frcs. zu stehen kommen. Es ist uns eine Fabrik bekannt, die täglich 400 Pfd. Fuchsin producirt.

Digitized by Google

Von der induſtriellen Rolle des Anilinroth und aller der übrigen Anilinfarben wollen wir zuletzt ſprechen. Der nächſte Schritt nach der Entdeckung des Roth war die Entdeckung des Anilinblau.

Man hatte früher ſchon beim Rothdarſtellen bemerkt, daß die Nuance je nach den Mengeverhältniſſen der einwirkenden Subſtanzen und der Dauer des Prozeſſes mehr ins Violette oder mehr ins Reinrothe einſchlug. Lange Verſuchsreihen führten dahin, daß der beſte Weg der Blauerzeugung darin beſtehe, zuerſt das Roth darzuſtellen und dieſes in einem beſonderen zweiten Prozeß in Blau zu verwandeln. Der zweite Prozeß beſteht in Mengung von Fuchſin und Anilinöl (unter Zufügung unterſtützender flüchtiger Säuren, Eſſigſäure z. B. oder Benzoëſäure) und längerem Erwärmen. Die Miſchung wird mehr und mehr violet. Das Violetwerden iſt zurückzuführen auf die Bildung des Blau, das mit dem unveränderten Roth zuſammen violet erſcheint. Wird die blauviolette Maſſe mit Salzſäure behandelt, ſo wird das nicht veränderte Anilin, ſowie das nicht veränderte Fuchſin mit etwas Blau gemengt als violette Maſſe ausgezogen und reines Blau bleibt zurück. Daſſelbe iſt in Waſſer unlöslich; man hat aber gelernt, es löslich zu machen, indem man es mit ſtarker Schwefelſäure erwärmte.

Das reine Anilinblau ſtellt im feſten Zuſtande eine metalliſch glänzende kupferfarbene Maſſe dar, ohne den grünen Schimmer, den das Fuchſin zeigt. Was ſeine Zuſammenſetzung iſt und wie man ſich den Vorgang ſeiner Bildung aus dem Roth unter Gegenwart von Anilin erklären muß, hat uns ebenfalls A. W. Hofmann gelehrt.[3])

Ein anderes aber ſehr unbeſtändiges Blau erhält man durch Einwirken von Aldehyd auf Fuchſin. Wir brauchen dies

Digitized by Google

nicht als blaue Farbe, es läßt sich aber in Grün verwandeln und ist darum wichtig.

Von Anilinviolet sind mehrerlei verschiedene Arten bekannt. Wir sahen soeben, daß die nur theilweise in Blau umgewandelte Mengung von Fuchsin und Anilin zunächst zu einem violetten Körper führt. Auch ist die Rede gewesen von der Darstellung eines Violet durch Perkins. Derselbe bereitet es aus einem Anilinsalz und chromsaurem Kali. Es ist die älteste Anilinfarbe und das ächteste unter den neuen violetten Theerfarben; zuweilen heißt es „Mauve". An Schönheit die beiden genannten Violet weit übertreffend erwies sich ein von Hofmann entdecktes, nach ihm Hofmann'sches Violet benannt. Der Entdecker hatte aus der von ihm ins Klare gebrachten Zusammensetzung des Anilinblau mit richtiger Voraussicht geschlossen, daß analog wirkende Körper ähnliche Veränderungen im Rosanilin hervorbringen müssen, wie das Anilin, das damit erhitzt, Blau liefert.

Es war durch Hofmann's Analysen nämlich dargethan worden, daß die Blaubildung im Eintreten gewisser Bestandtheile des Anilins in die Zusammensetzung des Rosanilins (Fuchsins) ihren Grund habe.[3]) Er erhitzte Verbindungen, die sich vom Holzgeist oder Weingeist oder dem Kartoffelfuselöl ableiten, Verbindungen von Alkoholradikalen mit Fuchsin, und erhielt sein Violet, indem diese Körper in die Bestandtheile des Rosanilin unter Wasserstoffverdrängung eintraten.[4])

Das Hofmann'sche Verfahren wurde von der mehrfach erwähnten Lyoner Gesellschaft angekauft. Schon deshalb, weil man dazu Rosanilin braucht, dessen Darstellung nur ihr in Frankreich gestattet ist, blieb die schöne Hofmann'sche Entdeckung für die sämmtlichen übrigen französischen Farbefabriken eine verlorene. Aber Noth macht erfinderisch. Ein gewandter französischer Chemiker Bardy, Angestellter der Firma Poirrier und

Digitized by Google

Chappat in Paris, verſuchte es, die Reihenfolge der beiden Manipulationen umzukehren: 1) das Holzgeiſtradikal in das Anilin (nicht in das Roſanilin) einzuführen und 2) nachher erſt dies Produkt mit Zinnchlorid zu behandeln, während ſonſt durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin Roſanilin, und aus dem Roſanilin durch Einwirkung der Alkoholradikale das Hofmann'ſche Violet entſteht. Die Idee Bardy's iſt nicht neu. Es hatten vorher G. Williams, E. Kopp und Lauth feſtgeſtellt, daß Anilin oder Roſanilin die Alkoholradikale aufnehmen.

Das Hofmann'ſche Violet heißt zuweilen Dahlia, das von Poirrier und Chappat: Pariſerviolet. Beide ſind von großer Reinheit des Tons und übertreffen die vorher erwähnten Violet hierin weit.

Das Roſanilin iſt auch der Ausgangspunkt für das Grün geworden. Zwar dient daſſelbe nicht direct, ſondern zwei davon abgeleitete Präparate, deren wir ſchon erwähnten.

Beim Blau wurde bemerkt, daß Lauth ein unbeſtändiges Blau erhielt durch Einwirkung von Aldehyd auf Fuchſin. Der Aldehyd iſt ein von Alkohol abgeleiteter Körper, er ſteht zwiſchen Alkohol und Eſſigſäure, — iſt eine unvollkommen geſauerſtoffte Eſſigſäure, wie wir in populärer Weiſe ſagen können. Dies Präparat verwandelt eine Löſung von Fuchſin allmälig in Blau.

Der Zufall hat in jeder Geſchichte von Entdeckungen ſein Recht behauptet, er ſcheint auch in der unſrigen nicht ohne Rolle geblieben zu ſein. Man erzählt, der Werkführer einer Färberei bei Paris, mit Namen Cherpin, habe während ſeiner Verſuche, das unſolide Aldehydblau zu fixiren, d. h. haltbar zu machen, den Beſuch eines Photographen gehabt. Dieſer habe ihm mitgetheilt, in ſeiner Kunſt fixire man mit unterſchweflig-ſaurem Natron die durch Einwirkung des Lichtes erhaltenen

Digitized by Google

Bilder auf den mit Silber präparirten Blättern. Jeder einigermaßen mit der Chemie Vertraute würde, durch die Einsicht geleitet, daß hier es sich um himmelweit verschiedene Dinge handle, den Vorschlag eines Versuches von der Hand gewiesen haben. Unser Werkführer aber ergriff, nach der Ideenassociation „fixiren ist fixiren", den freundschaftlichen Rath und war nicht wenig erstaunt, anstatt des erwarteten soliden Blau, Grün auf seiner Seide oder Wolle zu erhalten. Dies wäre die Genesis des Anilingrün. Der Besitzer des Geschäftes Usèbe kaufte das Geheimniß, ließ es sich patentiren und das Grün erhielt nach ihm den Namen „Vert d'Usèbe." Dies Grün wurde namentlich durch das bedeutende Basler Geschäft Müller, jetzt J. R. Geigy & Co. vervollkommnet und in allgemeinere Anwendung gebracht. Verschieden von diesem Verfahren ist dasjenige, das ein heute sehr geschätztes, außerordentlich lebhaftes Grün liefert. Ein Chemiker in Lyon, Namens Keiser, erhitzt das Hofmann'sche Violet nochmals mit einem Präparate, das ein Alkoholradikal enthält, löst es nach noch anderweitiger Behandlung in kochendem Wasser und setzt eine Lösung der sogenannten Pikrinsäure — eine seit langer Zeit bekannte gelbe, bitter schmeckende Farbsubstanz — hinzu. Dies Grün ist somit evident ein aus Blau und Gelb zusammengesetztes.

Die Entdeckungsgeschichte des Gelb ist nicht minder lehrreich und geistvolle Arbeit beweisend, als die der abgehandelten Farben. Aus den stets reichlich sich ergebenden Nebenprodukten bei der Fuchsinbereitung stellte Nicholson, Fuchsinfabrikant in London, ein Gelb dar, das er Phosphine nannte und das A. W. Hofmann, nach genauer Feststellung seiner Zusammensetzung, analog mit Rosanilin, mit dem Namen Chrysanilin belegte, um seinen Ursprung und seine Farbe zugleich in dem Namen anzudeuten.

Digitized by Google

Ein anderes Gelb wird durch Einwirkung von Salpeterſäure auf Anilin erhalten, ein anderes durch Einwirkung der ſalpetrigen Säure, und es ſind überhaupt eine Reihe von Vorſchlägen und Patenten zur Darſtellung einer gelben Farbe aus dem Anilin aufgetaucht. Dieſe Farbſtoffe haben, obſchon ſie meiſt ſehr ſchön ſind, wohl nur deswegen weniger Aufſehen gemacht, weil die Farbentechnik, längſt im Beſitze der verſchiedenſten vegetabiliſchen und mineraliſchen Gelb, der neuen Farben nicht ſo ſehr bedurfte.

Aehnlich wie mit dem Gelb verhält es ſich mit dem Orange und Braun. Es finden ſich zahlreiche, und höchſt beachtenswerthe Präparate in dieſen Nuancen, die zu einzelnen Verwendungen ſehr werthvoll, aber im Ganzen im induſtriellen Verbrauch weit zurückſtehen gegen die Roth, Blau, Grün und Violet.

Dagegen ſind große Reformen angebahnt und noch viel tiefergehende in Ausſicht durch das Auftreten von Anilinſchwarz. Seit etwa 5 Jahren drängt ſich Verſuch an Verſuch, Vorſchrift an Vorſchrift zur Darſtellung von Anilinſchwarz. Die erſte rührt von einem engliſchen Techniker Lightfoot her. Die ihr folgenden mehr oder minder weſentlichen Modificationen des Verfahrens haben alle das gemein, daß das Schwarz nicht zuerſt erzeugt und dann auf den Stoff gebracht wird, ſondern daß es auf der Faſer ſelbſt ſich bilden muß. Der Prozeß beſteht in der Oxydation eines Anilinſalzes, das ſammt einer oxydirenden Subſtanz auf das Zeugſtück aufgetragen wird. Das Anilinſchwarz ließ ſich bis jetzt nur im Zeugdruck gebrauchen und zwar faſt nur in der Baumwolldruckerei. Neueſte Verſuche führten aber dahin, daß es auch durch Färberei auf Garnen und Stoffen jeder Art kann niedergeſchlagen werden. Dies ſoll in zweierlei Weiſe erreichbar ſein, ſowohl durch ein

Digitized by Google

neues Beizverfahren der Wolle, Seide, Baumwolle und Ausfärben in der Lösung eines Anilinsalzes, wie es J. Persoz angiebt, als durch Fertigdarstellen einer löslichen schwarzen Farbe, in deren Lösung man die thierischen wie die Pflanzenfasern färben könne.

Das, wenn auch noch so flüchtige Bild, das wir von der Darstellung aus Theer entstehender Farben entworfen haben, reicht vollkommen aus, um darzuthun, was wir in der Einleitung sagten: daß das ganze Sonnenspectrum und mehr noch in denselben repräsentirt sei. Wir haben mehrere Anilinblau, mehrere Anilinroth und mehrere Anilingelb kennen gelernt. Dies sind ja die Grundfarben, aus welchen wir schon durch Mischung die übrigen hervorzubringen vermögen. Aber unsere Mittel gehen viel weiter. Wir stellen ein selbständiges Orange, einige Violet, ein Grün auf directem chemischem Wege, nicht durch Mengen von fertigem Blau und fertigem Gelb, oder Blau und Roth, Gelb und Roth dar, nicht zu gedenken der Braun und Schwarz.

Auch das unterliegt keinem Zweifel, daß die Musterkarte der vor 1856 gekannten Farben durch das Hinzukommen der neuen mehr als verdoppelt worden ist.

Wie groß das Bodenstück ist, das sich die Theerfarben auf dem Gebiete der Färberei und des Zeugdrucks bereits errungen haben, kann nur aus einer Betrachtung im Einzelnen hervorgehen; diese ist in mehrfacher Beziehung von Interesse.

Das Fuchsin hat einige längst eingebürgerte gefährliche Concurrenten vorgefunden. Sowohl Carmoisin als Scharlachroth auf Wolle wird, wie oben schon bemerkt, seit ältester Zeit mit einem thierischen Farbstoffe, dem Roth, das gewisse Schildlausarten (Cochenille) liefern, gefärbt. Auch für Seide dient der gleiche Farbstoff, für Baumwolle ist er als eine etwas theure Substanz weniger im Gebrauch. Für die Militairtücher ge-

Digitized by Google

wisser Truppengattungen ist man bei dem alten bewährten Material geblieben. Der Hauptgrund hiervon ist, daß die Farbe der Cochenille solider ist, als das Fuchsin. In der Färberei von Merinos, Orleans und anderen Wollenstoffen für Frauenkleidung fand das Anilinroth mehr Eingang. Aber auch da hat sich das Ponceau oder Scharlach bis jetzt bei der Cochenille gehalten, da bis vor ganz kurzer Zeit ein ähnliches Roth aus Anilin nicht erzeugbar schien. Ob das sogenannte ganz neuerlichst erst dargestellte Geranosin die Lücke ausfüllen werde, muß der Zukunft anheim gestellt bleiben, man sieht bis jetzt noch keine Muster. In der Seidefärberei hat das Anilinroth bereitwilligere Aufnahme gefunden, aber Ponceau oder Scharlach wird heute noch fast allgemein auch da durch Cochenille hervorgebracht. Das Anilinroth färbt sich nur mit einiger Schwierigkeit auf Baumwolle, es kommt hinzu seine geringe Beständigkeit, so daß es für diesen Zweig der Färberei nur wenig dient. Hier wird wohl noch lange, ja vielleicht für immer der Krapp seinen wohlgegründeten Ruf behaupten. Das damit hervorgebrachte Türkischroth ist ein ebenso feuriges als ächtes Roth. Selbst in der Wollefärberei bleibt dem Krapp, obschon er da minder brillante Töne hervorbringt, noch viel Boden. Die rothen Beinkleider der französischen Armee z. B. werden stets damit gefärbt. Für Zwecke des Zeugdrucks leistet das Anilinroth viele und schätzbare Dienste.

Ganz ähnliche Verhältnisse treffen wir beim Blau. Es tritt in Rivalität vorzüglich mit zwei Arten älteren Blau's, dem Indigo und dem Berlinerblau.

Der erstere, obgleich dunklere und nicht sehr klare blaue Färbungen liefernd, wird seiner Aechtheit wegen aus der Wollefärberei für gewalkte Tücher zu Männerkleidung, z. B. Militairtücher, nicht leicht verdrängt werden, und Baumwollstoffe für

Digitized by Google

weibliche Landestrachten werden ebenfalls dem Indigo nicht leicht abwendig werden. Das Berlinerblau, zwar weniger ächt als Indigblau aber immerhin haltbarer als Anilinblau, wird aus der Wollefärberei nie ganz durch letzteres verdrängt werden. Aber das natürliche Terrain für die Theerblau ist auch hier wieder die Seide.

Im Zeugdruck vertritt das Anilinblau gewisse Nuancen mit unbestreitbarem Vorzug; für andere, die helleren, muß dem Ultramarin der Preis zugesprochen werden.

Die frühere Violetfärberei war beschränkt auf Mischungen von Blau und Roth, die häufig etwas trüb ausfielen, oder auf die sehr verbreiteten, höchst lebhaften, aber wenig soliden Flechtenfarbstoffe — Orseille. Die neuen Violet mußten darum, weil die alten entweder nicht klar genug oder sehr unbeständig waren, gerechtfertigtes Aufsehen erregen und schnelle Verbreitung finden. In der Färberei dichter flaumbedeckter Tücher für Männerkleidung war Violet nach wie vor nicht viel in Uebung, Damenstoffe aus Wolle werden jetzt fast ausnahmslos mit den verschiedenen Anilinviolet gefärbt; bei Seide ist es der gleiche Fall. Für Baumwolle ist dasselbe noch nicht durchgedrungen, es sind da die ächten Violet aus Krapp und andere sehr leicht erzeugbare noch in großem Vorsprung. Im Zeugdruck verhält sich das Anilinviolet wie die Anilinblau und Anilinroth.

Der Beliebtheit des Anilingrün in der Seidefärberei haben verschiedene begünstigende Umstände nachgeholfen. Die schönsten reinstschimmernden Grün auf Seidestoffen täuschten die Erwartungen, wenn sie bei künstlicher Beleuchtung aufzutreten hatten. Sie waren früher stets aus Blau und Gelb dargestellt worden. In dem Lichte, welches von den stets etwas gelblichen Flammen der Kerzen, Lampen oder Gasbrenner ausgeht, erscheinen einige Blau grauviolet, und manche Gelb

Digitized by Google

nehmen ganz blasses Aussehen an. Noch viel ungünstiger erscheinen die aus beiden zusammengesetzten Grün! Es machten die vor etwa zwölf Jahren aus China kommenden grünen Seidenstoffe so großes Aufsehen, weil sie bei künstlicher Beleuchtung rein grün erschienen. Man verschaffte sich durch Vermittlung der französischen Gesandtschaft und der Consuln in China den Farbstoff, mit welchem das Räthsel des „Vert lumière“ sich als lösbar darstellte. Der Farbstoff erwies sich als eine, auf sehr umständliche, hier nicht näher darlegbare Weise, aus den Zweigen von Rhamnusarten ausgezogene Substanz. Das Kilogramm (2 Pfd.) desselben kam auf ungefähr 500 Frcs. zu stehen. Man fand die Effecte nicht zu theuer bezahlt und färbte damit in Paris und Lyon ziemlich viel Seide. Der neue Importartikel reizte die Techniker zur Darstellung wohlfeileren Grüns von den gewünschten Eigenschaften, und es gelang ähnliche, wenn auch nicht vollkommen entsprechende Färbungen herzustellen. Aber erst mit der Entdeckung des Anilingrün war das Problem vollständig gelöst. Die neuen grünen Seidestoffe sind bei Abendbeleuchtung besehen unvergleichbar schöner als die früheren. In der Färberei der Merinos, Orleans, Wollorgandis, Wolle-Mousseline ꝛc. hat das neue Grün großen Verbrauch gefunden. Auf Baumwolle erscheint es selten, des Preises und der Schwierigkeit des Fixirens wegen.

Im Zeugdruck stellt sich das Grün neben das Chromgrün, das aber ganz ächt ist.

Die Schwarzfärberei in ihrem heutigen Zustande läßt Vieles zu wünschen übrig.

Vieles Schwarz auf Baumwolle ist von ganz geringer Haltbarkeit; Futtertücher, Regenschirmstoffe ꝛc. geben häufig an Wasser schon Farbe ab.

Unsere schwarzen Wolletücher und Orleans, Merinos ꝛc.

Digitized by Google

zeigen zwar solidere Färbung, allein oft wird über Schädigung der Faserstärke geklagt, — man nennt sie beim Färben „verbrannt". Dieses Gebrechen ist zwar nicht nothwendig mit dem Schwarzfärben der Wolle verbunden, allein es kommt doch — wenn auch heut zu Tage seltener — vor. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Anilinschwarz dem Uebel ganz abhelfe.

In die Schwarzfärberei der Seide hat sich ein schlimmer Mißbrauch eingeschlichen, das sogenannte „Schwerschwarzfärben". Diese Kunst besteht darin, auf die Seidefaser nebst dem nothwendigen Farbstoff noch vielerlei Anderes aufzukleben, das ihr höheres Gewicht und dem Faden den Anschein größerer Stärke, festeren Griffes giebt. Man treibt es soweit, daß das Aufgefärbte ein ganz gleiches Gewicht hat, wie die Seide selbst; dies ist das sogenannte hundertprozentige Schwarz. Der Fabrikant giebt dem Färber 100 Pfd. Roh-Seide und verlangt 200 Pfd. schwarze zurück. Daraus läßt sich erkennen, was man in sehr vielen Fällen unter einem sogenannten „schweren Seidestoff" zu verstehen hat. Und die Täuschung, daß man anstatt Seide andere werthlose Materien hat, ist nicht das Schlimmste an der Sache. Das Schwächen, Mürbwerden des Seidefadens durch diese Ueberlastung mit organischen und metallischen Stoffen ist eine unläugbare Thatsache!

Wenn durch diese neuesten Entdeckungen, das Anilinschwarz färbbar zu machen, über diesem Gewerbe ein neuer Stern aufgeht, so haben wir die Reform nur freudig zu begrüßen. Doch darf man die Hoffnung hierfür nicht allzu hoch spannen.

Im Zeugdruck hat sich das Anilinschwarz schon seit einiger Zeit als das solideste ausgewiesen, in der Baumwollefärberei wird es bald einen ähnlichen Rang behaupten.

Blicken wir auf diesen Stand der Dinge zurück, so ergiebt sich aus unserer flüchtigen Betrachtung etwa Folgendes. Die

Digitized by Google

Anilinfarben, meiſt feuriger, friſcher, reiner als die früheren, ſtellen ſich, mit Ausnahme des Schwarz, als nicht ſehr beſtändig heraus.

Sie haben deshalb in der Wollefärberei für gewalkte Tücher faſt keine Anwendung bis jetzt gefunden. (Was das Anilinſchwarz in der Wollfärberei ſpäter leiſten werde, iſt nicht mit Sicherheit zu ſagen.) Dagegen werden leichte Wollſtoffe, Wollgarne zu Stickerei und zum Stricken, ſowie Seidenſtoffe zu großen Maſſen mit Theerfarben gefärbt.

In der Baumwollefärberei ſteht die Technik der neuen Farben noch zurück, ſolide Färbungen werden noch in alter Weiſe ausgeführt. Dagegen zog der Zeugdruck auf Baumwolle manche ausgezeichnete, vorher nicht gekannte Mittel aus ihnen, namentlich zum Illuminiren bunter Muſter, Nachahmung von Blüthenfarben ꝛc.

Demnach blieb die Färberei in dem hauptſächlichen Material der Männerkleidung, dem Tuche, d. h. Wollgeweben, deren Faden unter einer Filzdecke verborgen iſt, beim Früheren ſtehen. Die Kammwollgewebe: Merinos, Orleans ꝛc., die Seidenſtoffe und Bänder, vorwiegend für Frauenkleidung dienend, ſind dagegen großentheils der neuen Färber-Praxis zugefallen. Erwägt man neben dem Letztgeſagten, daß auch der Zeugdruck für Männerkleidung faſt nichts, oder höchſtens kleine Accidentien, dagegen außerordentlich Vieles für die Frauenkleidung hervorbringt, ſo darf man, wie die Sache gegenwärtig ſteht, den ganzen glänzenden Regenbogen der neuen Farben als ein Geſchenk an die Damenwelt anſehen.

Digitized by Google

Anmerkungen.

1) Uns auf das denkbarst beſcheidne Maß chemiſcher Erörterungen beſchränkend, wollen wir in kurzen Zügen nur die Zuſammenſetzung der bisher genannten Körper beſprechen. Wir müſſen uns hierzu der unentbehrlichen chemiſchen Zeichenſprache bedienen. Eine Einſicht in dieſe Partie unſeres Stoffes konnen durch unſere nachfolgenden Schemate nur diejenigen erlangen, die über einige chemiſche Kenntniſſe verfügen.

Phenyl iſt ein ſogenanntes organiſches Radikal, von welchem Benzol, Nitrobenzol und Anilin ſich ableiten.

	neue Formeln	alte Formeln
Phenyl	$= \overline{C_6 H_5}$	$C_{12} H_5$
Benzin oder Benzol	$= \overline{C_6 H_6}$	$C_{12} H_6$
Daher Benzol = Phenylwaſſerſtoff	$= \left.\begin{matrix} \overline{C_6 H_5} \\ H \end{matrix}\right\}$	$C_{12} H_5 \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\}$

Durch Einwirkung von Salpeterſäure entſteht

neue Formeln: $\left.\begin{matrix} \overline{C_6 H_5} \\ H \end{matrix}\right\} + H N O_3 = \left.\begin{matrix} \overline{C_6 H_5} \\ N O_2 \end{matrix}\right\} + H_2 O$

Benzol + Salpeterſäure = Nitrobenzol + Waſſer

alte Formeln: $\left.\begin{matrix} \overline{C_{12} H_5} \\ H \end{matrix}\right\} + N O_3 H O = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ N O_4 \end{matrix}\right\} + 2 H O$

Durch Einwirkung von Eiſen auf Eſſigſäure entſteht Waſſerſtoff, der auf das vorhandene Nitrobenzol in folgender Weiſe wirkt:

neue Zeichen: $\left.\begin{matrix} \overline{C_6 H_5} \\ N O_2 \end{matrix}\right\} + 6 H = \left.\begin{matrix} \overline{C_6 H_5} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + 2 H_2 O$

Nitrobenzol + Waſſerſtoff = Anilin + Waſſer

alte Zeichen: $\overline{C_{12} H_5} \; N O_4 \quad \overline{6 H} = \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + 4 H O$

Das Anilin iſt anzuſehen als ein Ammoniak $H_3 N = \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$

worin der dritte Theil des Waſſerſtoffs durch Phenyl vertreten iſt. Es iſt

Digitized by Google

eine sogenannte Amidbase, und hat aus diesen Gründen den wissenschaftlichen Namen „Phenylamin" = $C_6 H_7 N$ oder $C_{12} H_7 N$.

Die für unsere Betrachtung wichtigste Verunreinigung des Benzols ist das Toluol oder Benzylwasserstoff. Es erleidet Veränderungen bei der chemischen Verarbeitung des Roh-Anilins, die ganz parallel gehen denjenigen des Benzols:

Toluol = Benzylwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_7 H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$ wird Nitrotoluol $\left.\begin{matrix} C_7 H_7 \\ N O_2 \end{matrix}\right\}$ und dies wird Toluidin $\left.\begin{matrix} C_7 H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$; oder in den bisher üblich gewesenen Symbolen: $\left.\begin{matrix} C_{14} H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$ wird $\left.\begin{matrix} C_{14} H_7 \\ N O_4 \end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix} C_{14} H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = C_{14} H_9 N$

2) Das Rohanilin enthält, wie oben bemerkt, Anilin und Toluidin (neben anderen hier nicht in Frage kommenden Bestandtheilen). Techniker und Chemiker gelangten zur Ueberzeugung, daß zur Bildung des rothen Farbstoffs ein „hochgrädiges", das heißt ein bei höherer Temperatur als das reine Anilin siedendes Rohanilin, das ist ein Toluidinhaltiges, nöthig sei.

Das Rosanilin fand W. Hofmann zusammengesetzt aus $C_{40} H_{19} N_3$ oder nach der neuen Schreibweise aus $C_{20} H_{19} N_3$. Die Wirkung der Arsensäure auf das Anilin besteht in Wasserstoffentziehung, indem sie arsenige Säure wird: $As O_5 + 2 H = As O_3 + 2 H O$. Haben wir ein Rohanilin, das aus 1 Atom (Aequivalent-Mischungsgewicht) Anilin und 2 Atomen Toluidin besteht, so ist dessen Zusammensetzung durch nachfolgendes Schema ausdrückbar:

alte Schreibweise		neue Schreibweise	
$\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N =$ Anilin	$\left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} = C_{40} H_{25} N_3$	$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N =$ Anilin	$\left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} = C_{20} H_{25} N_3$
$\left.\begin{matrix} C_{14} H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N =$ Toluidin		$\left.\begin{matrix} C_7 H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N =$ Toluidin	
$\left.\begin{matrix} C_{14} H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N =$ Toluidin		$\left.\begin{matrix} C_7 H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N =$ Toluidin	

Wenn nun Rosanilin = $C_{40} H_{19} N_3$ ist, so können wir uns die Wirkungsweise der Arsensäure wie folgt vorstellen:

$$C_{40} H_{25} N_3 + 3 As O_5 = C_{40} H_{19} N_3 + 6 H O + 3 As O_3$$

Es wird also aus 1 Atom Anilin und 2 Atom Toluidin und 3 Atom Arsensäure ein Atom Rosanilin, 3 Atom arsenige Säure und 6 Atom

Digitized by Google

Wasser. Dieser Nachweis der Nothwendigkeit des Toluidins zur Rosanilinbildung und des Zusammenhangs zwischen Rohanilin und Rosanilin ist das geistige Eigenthum Hofmann's.

3) Die Base der Anilinroth, des Rosanilin hat, wie wir sahen, die Zusammensetzung $C_{40} H_{19} N_3$ ($\mathfrak{C}_{20} H_{19} N_3$). Denken wir uns drei von den 19 Wasserstoffatomen ersetzbar durch ebensoviel Atome des Radikals Phenyl ($C_6 H_5$) und diese 3 Atome wirklich in ein Rosanilinsalz unter Wasserstoffverdrängung eingetreten, so versinnlicht sich die Blaubildung durch nachfolgendes Schema:

alte Formeln: $\underbrace{C_{40} H_{19} N_3, H Cl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Rosanilin}} + 3 \underbrace{\left\{ \begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N}_{\text{3 Anilin}}$

neue Formeln: $\overbrace{\mathfrak{C}_{20} H_{19} N_3, HCl} + 3 \overbrace{\left\{ \begin{matrix} \mathfrak{C}_6 H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N}$

alte Formeln: $= C_{40} \left\{ \begin{matrix} 3\, C_{12} H_5 \\ H_{16} \end{matrix} \right\} H_3, Cl H = 3 H_3 N$

$= \overbrace{\text{Chlorwasserstoffsaures Triphenylrosanilin (Anilinblau)}} + \overbrace{\text{Ammoniak}}$

neue Formeln: $= \overbrace{\mathfrak{C}_{20} \left\{ \begin{matrix} 3\, \mathfrak{C}_6 H_5 \\ H_{16} \end{matrix} \right\} N_3, Cl H} + \overbrace{3 H_3 N}$

4) Wird Rosanilin oder ein Salz desselben mit Jodäthyl, Jodmethyl ꝛc. erhitzt, so treten die Alkoholradikale ein und Wasserstoff tritt aus.

$$\mathfrak{C}_{20} H_{19} N_3 + 3 (\mathfrak{C}_2 H_5 J) = \mathfrak{C}_{20} \left\{ \begin{matrix} 3\, C_2 H_5 \\ H_{16} \end{matrix} \right\} N_3 + 3 JH$$

Das erhaltene Violet wäre, wissenschaftlich, systematisch benannt, Triäthylrosanilin.

Berlin. Druck von Gebr. Unger (E. Unger), Königl. Hofbuchdrucker.

Digitized by Google

In demselben Verlage erschien:

Grundriss
der
unorganischen Chemie
gemäss den neueren Ansichten.

Von

C. F. Rammelsberg,

Dr. und Prof. an der Universität und der Gewerbeakademie zu Berlin.

Zweite Auflage. 1867. 306 Seiten. Preis 1 Thlr. 6 Sgr.

Die ausserordentlichen Fortschritte, welche die Chemie in den letzten Decennien gemacht hat, haben eine Reform der allgemein gültigen theoretischen Vorstellungen, eine neue Anschauungsweise der chemischen Vorgänge, eine neue Sprache in Formeln und Symbolen hervorgebracht, deren Gesammtheit oft als das Wesen der **„modernen Chemie"** bezeichnet wird. Wenn nun auch alle Lehr- und Handbücher der „organischen Chemie" schon die Sprache dieser modernen Wissenschaft reden, so fehlte es doch noch immer an einem Lehrbuch der **„unorganischen Chemie"** nach diesen neueren Ansichten. Der Verfasser hilft diesem Mangel ab durch diesen Grundriss, welcher, als Leitfaden für Lehrer und Schüler, Allen willkommen sein wird, die sich mit den Elementen der Chemie zu beschäftigen haben.

Rammelsberg, C. F., Leitfaden für die qualitative chemische Analyse mit besonderer Rücksicht auf Heinrich Rose's Handbuch der analytischen Chemie für Anfänger bearbeitet. Fünfte Auflage. 1867. 20 Sgr.

— „ — Leitfaden für die quantitative chemische Analyse besonders der Mineralien und Hüttenprodukte durch Beispiele erläutert. Zweite umgearbeitete Auflage. 1863. Ermäss. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

— „ — Lehrbuch der chemischen Metallurgie. Zweite umgearbeitete Auflage. 1865. 3 Thlr.

— „ — Lehrbuch der Stöchiometrie. 1842. Ermäss. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

— „ — Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie. 2 Bände und 5 Supplement-Hefte. 1841—1853. Statt 10 Thlr. 9 Sgr. jetzt nur 3 Thlr.

Dumas, Philosophie der Chemie. Vorlesungen, gehalten im Collège de France in Paris. Uebersetzt von C. F. Rammelsberg. 1839. Ermäss. Preis. 1 Thlr.